

ロアルキル基または低級アルキル基を表わし、R<sub>5</sub>は低級ハロアルキル基、または低級アルキル基を表わし、nは0、1または2を表わし、mは0~4の整数を表わす)、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表わすが、同時に水素原子であることはない。]

(2) 請求項1記載の一般式(I)で表されるN-インダニルカルボン酸アミド類を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

### 3 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

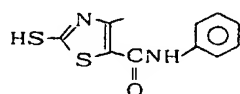
本発明は、N-インダニルカルボン酸アミド誘導体およびこれを有効成分とする農園芸用殺菌剤に関するものである。

[従来の技術および発明が解決しようとする課題]

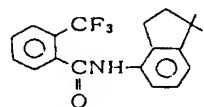
従来、ある種のカルボン酸アミド誘導体には殺菌効果等の生物活性を有することが知られている。例えば



(カルボキシン; 市販殺菌剤)



(ドイツ特許第2132392号明細書記載)



(特開昭58-140054号公報記載)

等の化合物が殺菌活性を有することが確認されている。しかしながら、これらの化合物は、いづれも後述の試験例から明らかなように、農園芸用殺菌剤としてその効力が必ずしも常に十分なものとはいえない。

ペノミル[メチルノ-(ブチルカルバモイル)ベンズイミダゾール-2-イルカーバメート]やチオファネートメチル[1,2-ビス(3-メトキシカルボニル-2-チオウレイド)ベンゼ

ン]などのベンズイミダゾール・チオファネート系殺菌剤は、農園芸作物に寄生する種々の病原菌に対し優れた防除効果を示し、1970年代より農園芸用殺菌剤として広く一般に使用されてきた。ところがこれらの殺菌剤に耐性を示す病原菌(以下、薬剤耐性菌と称す。)が蔓延するに至り、事実上使用し得ない状況がおこってきた。

プロシミドン[N-(3,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシイミド]などの環状イミド殺菌剤は、かかる薬剤耐性の灰色かび病菌に活性を示したことから、これに代わって広く使用されることとなったが、近年かかる環状イミド系殺菌剤にも耐性を示す病原菌が蔓延し、事実上、使用し得ない状況もしばしば起るようになってきた。

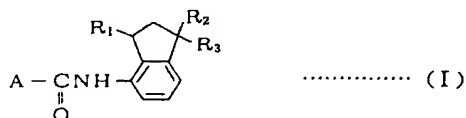
特開昭58-126856号公報等に記載のN-フェニルカーバメート系化合物は、かかる耐性菌に対し高い活性を示すことが報告されている。

しかしながら、N-フェニルカーバメート系化合物は、薬剤感受性菌には全く効果を示さないことから、単独では使用できない場合がある。

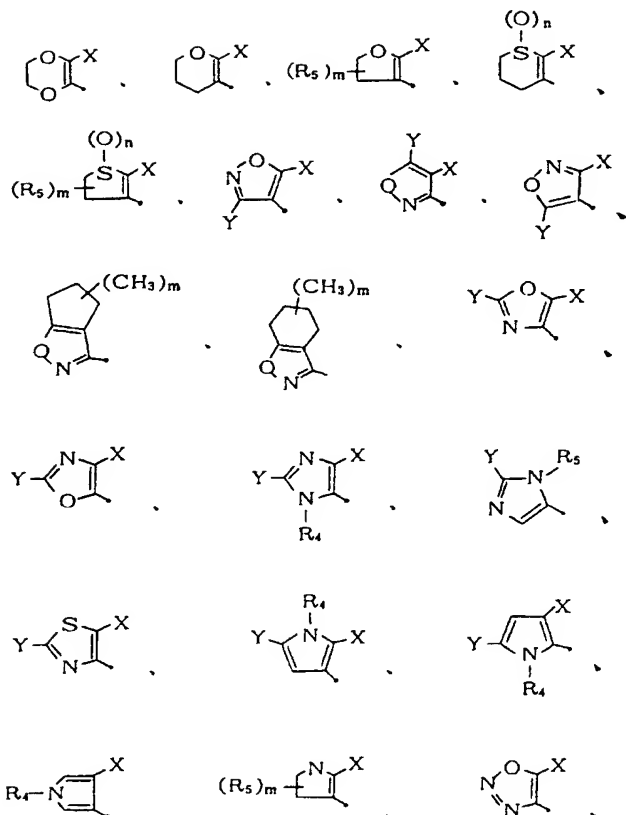
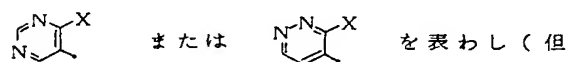
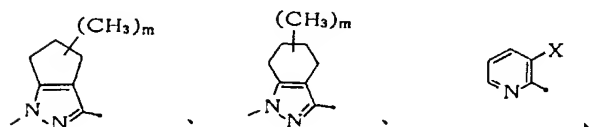
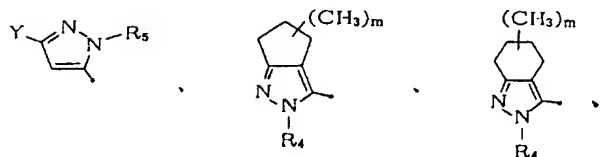
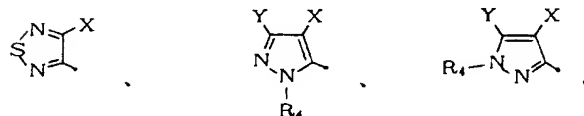
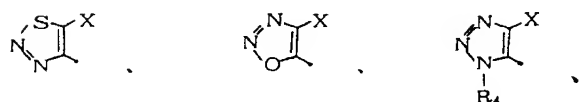
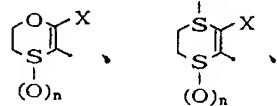
〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記問題点に鑑み鋭意検討した結果、薬剤感受性菌にも、薬剤耐性菌にも強い殺菌効果を有する化合物を見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の要旨は、下記一般式(I)で表されるN-インダニルカルボン酸アミド誘導体およびこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に存する。

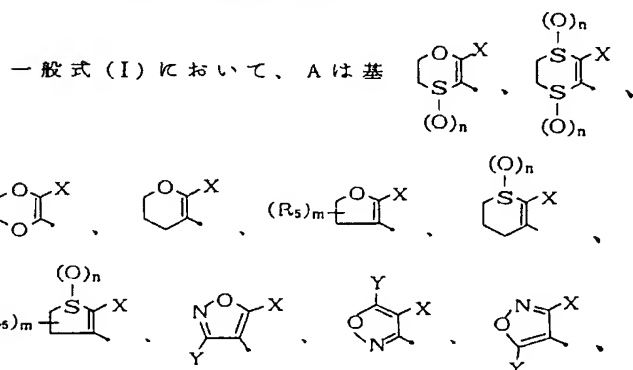


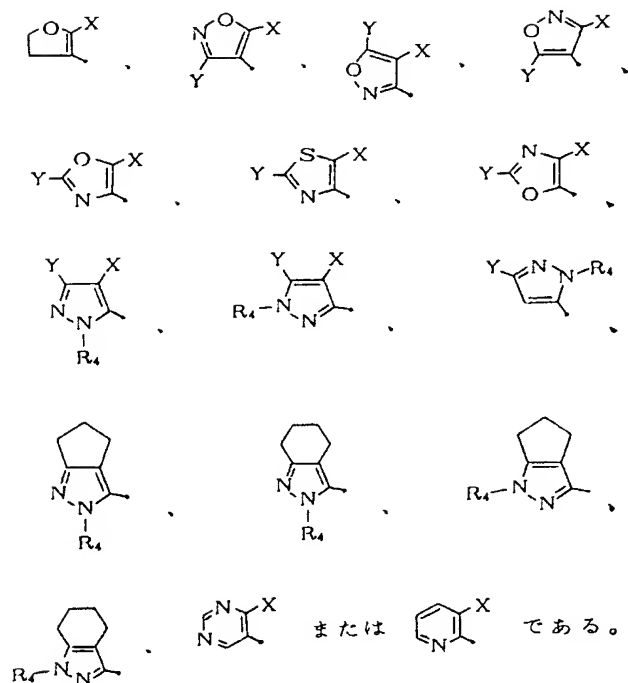
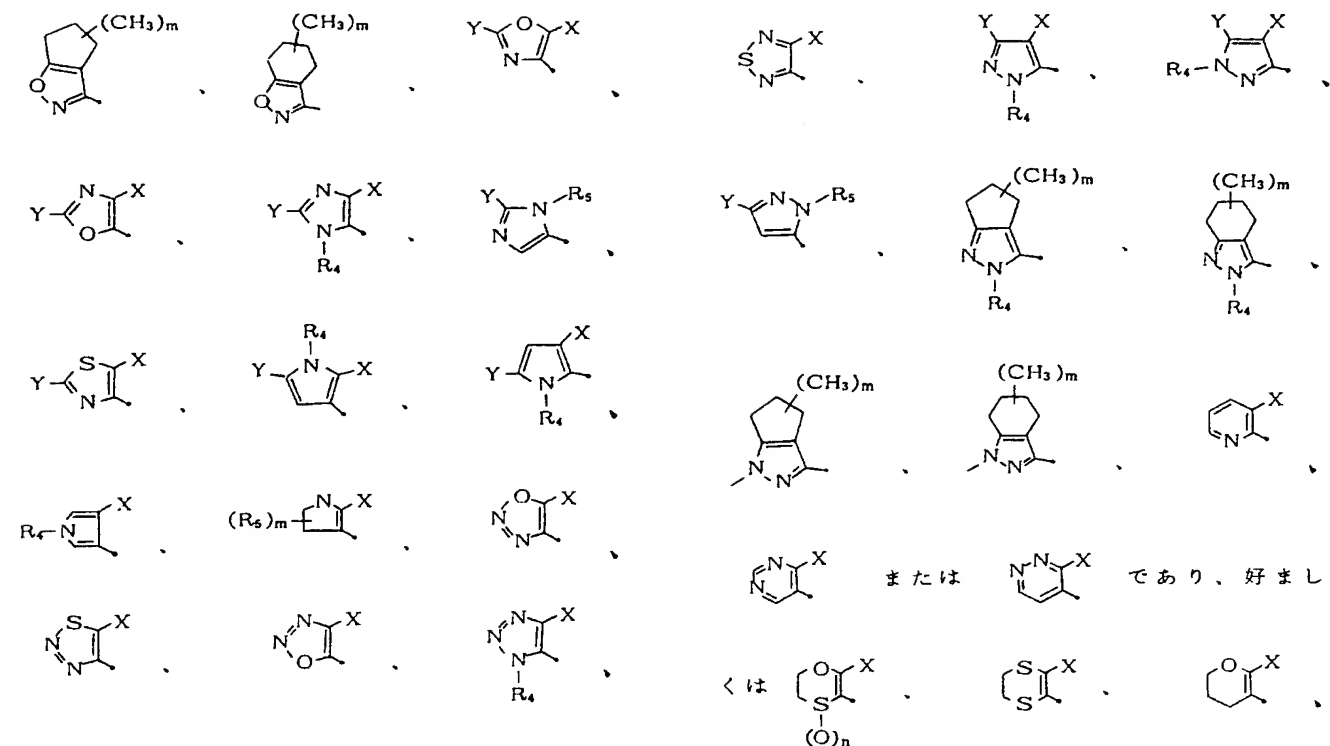
〔上記式中、Aは基



上記基中、Xはハロゲン原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはニトロ基を表わし、Yは水素原子、ハロゲン原子または低級アルキル基を表わし、R<sub>4</sub>は水素原子、低級ハロアルキル基または低級アルキル基を表わし、R<sub>5</sub>は低級ハロアルキル基、または低級アルキル基を表わし、nは0、1または2を表わし、mは0～4の整数を表わす)、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表わすが、同時に水素原子であることはない。]

以下、本発明を詳細に説明する。





上記基 A において X は塩素原子、臭素原子あるいはヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル

基；トリフルオロメチル基；またはニトロ基であり、好ましくは塩素原子あるいはメチル基である。Yは水素原子；塩素原子あるいは臭素原子などのハロゲン原子；またはメチル基、エチル基あるいはn-プロピル基などの低級アルキル基であり、好ましくは塩素原子；またはメチル基、エチル基あるいはn-プロピル基などの低級アルキル基である。R<sub>4</sub>は水素原子；トリフルオロメチル基あるいはジフルオロメチル基などの低級ハロアルキル基；またはメチル基、エチル基あるいはn-プロピル基などの低級アルキル基であり、好ましくはジフルオロメチル基；水素原子；またはメチル基、エチル基あるいはn-プロピル基などの低級アルキル基、更に好ましくはメチル基である。R<sub>5</sub>はメチル基あるいはエチル基などの低級アルキル基；またはトリフルオロメチル基あるいはジフルオロメチル基などの低級ハロアルキル基であり、好ましくはメチル基；またはトリフルオロメチル基あるいはジフルオロメチル基などの低級ハロアルキル基

ル基である。nは0、1または2であり、mは0～4の整数であり、好ましくは0または1である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素原子；またはメチル基、エチル基などの低級アルキル基であるが、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が同時に水素原子であることはない。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、好ましくはメチル基である。

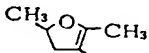
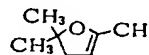
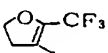
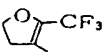

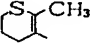
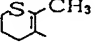
一般式(I)で示される本発明化合物を具体的に例示すると表-1に示すものが挙げられるが、本発明化合物はこれらのみに限定されるものではない。




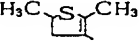









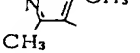
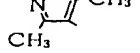
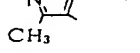
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>






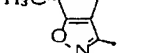

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

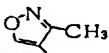
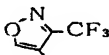

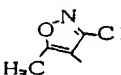
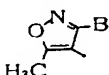


A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

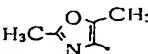
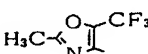
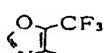
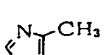
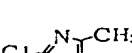
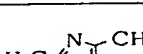
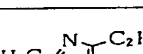
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H




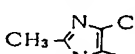



A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

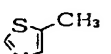
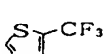
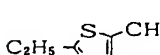
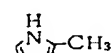
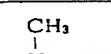
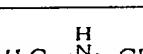
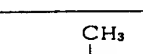
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	H
	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>



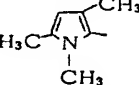

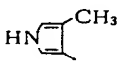
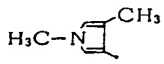
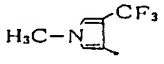
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>


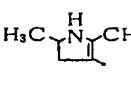


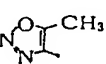
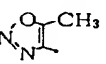
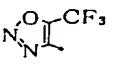
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

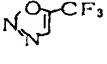
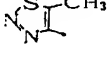
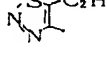
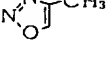
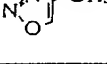
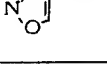
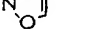
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

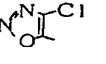
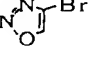
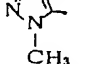
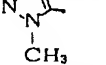
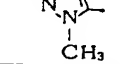
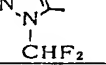
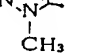
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	H	H

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

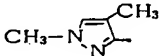
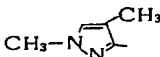
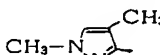
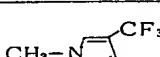
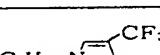
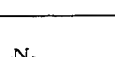
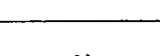
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H

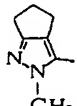
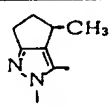
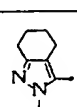
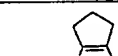
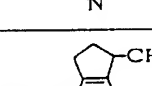
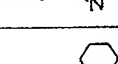
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

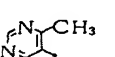
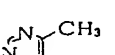
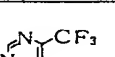
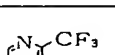
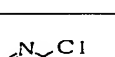
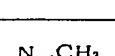
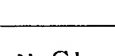
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H








A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

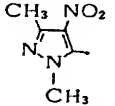
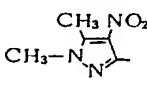




A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	H	H
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

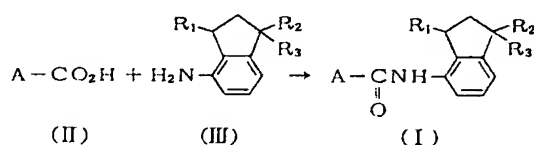
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

本発明化合物は、いずれも新規化合物であり、例えば、下記反応式に従って製造される。



トルエンなどの芳香族炭化水素類；四塩化炭素、クロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；クロルベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、水等の極性溶媒などが挙げられる。

本反応を円滑に進行させるために、一般式(II)で示されるカルボン酸類、またはその反応性誘導体の種類に応じて適当な反応助剤を使用することができる。

反応助剤の例としては、(II)としてカルボンを用いる場合には、エトキシアセチレン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、五酸化リンのような脱水剤を、酸無水物を用いる場合にはN-メチルモルホリンやトリエチルアミンのような3級アミン；ピリジン、ピコリン、N,N-ジエチルアニリンのような芳香族塩基を、酸ハロゲン化物を使用する場合にはトリエチルアミンのような3級アミン；ピリジン、ピコリンのよう

(上記反応式中、A、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は前示一般式(I)と同義。)

上記反応は、一般式(II)で示されるカルボン酸類またはその反応性誘導体と、一般式(III)で示されるアミノインダン誘導体とを、反応に不活性な溶媒の存在下、または非存在下反応させることにより行なわれる。

反応に使用される一般式(II)で示されるカルボン酸類またはその反応性誘導体は一般式(III)で示されるアミノインダン誘導体に対して0.5～1.5当量、好ましくは0.9～1.1当量の範囲で使用される。この反応は-70℃から使用する溶媒の沸点まで、好ましくは-40℃から溶媒の沸点までの温度範囲で行なうことができる。

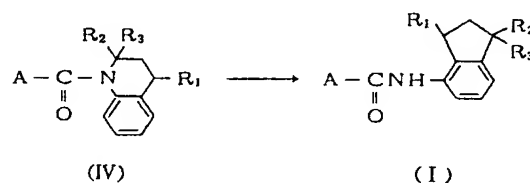
一般式(II)で示されるカルボン酸類、またはその反応性誘導体の例としては、対応するカルボン酸、酸無水物、酸塩化物等の酸ハロゲン化物、あるいはカルボン酸エステル類などを挙げることができる。

反応に使用する溶媒の例としては、ベンゼン、

な芳香族塩基；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物；またはナトリウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート類を、またカルボン酸エステル類を使用する場合にはナトリウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート類などを用いることができる。

これらの反応助剤は、一般式(III)で示されるアミノインダン誘導体に対して通常0.01～2.0当量、好ましくは0.9～1.1当量用いることができる。

本発明の化合物は、場合によっては、下記転位反応を用いて製造することも可能である。



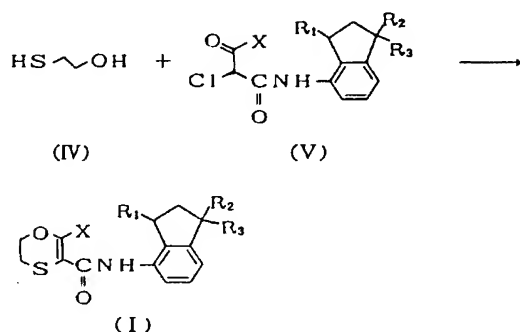
(上記反応式中、A、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は前示一

般式 (I) と同義。)

上記反応は、一般式 (IV) で示されるアシルテトラヒドロキノリン誘導体を酸触媒の存在下、 $-40^{\circ}\text{C}$  から  $-200^{\circ}\text{C}$  で好ましくは  $0^{\circ}\text{C}$  から  $150^{\circ}\text{C}$  で転位させることにより行なわれる。

酸触媒の例としては、硫酸、リン酸、ポリリン酸およびルイス酸などが挙げられ、その量はアシルテトラヒドロキノリン誘導体に対して  $0.001$  当量から大過剰まで用いることができる。

本発明の化合物は場合によっては、下記反応式に従って製造することも可能である。



；等が挙げられる。

本反応を円滑に進行させるために、適当な反応助剤を使用することができる。反応助剤の例としては、トリエチルアミン、N-メチルモルホリンのような3級アミン；ピリジン、ピコリンのような芳香族塩基；水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基；ナトリウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート類などを用いることができる。これらの反応助剤は、一般式 (V) で示されるクロルアセトアミド誘導体に対して通常  $0.01 \sim 30$  当量、好ましくは  $0.1 \sim 1.1$  当量用いることができる。

かくして得られる本発明化合物は、いずれも新規であり優れた殺菌活性を有している。特に各種植物の病害菌に対して優れた防除力を有し農園芸用殺菌剤として有用である。

本発明化合物を農園芸殺菌剤として使用するに当っては、この化合物をそのまま使用してもよいが、有効成分の施用場面での分散を有効に

(上記反応式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は前述と同義を示す。)

上記反応は、一般式 (V) で示されるクロルアセトアミド誘導体と、2-メルカプトエタノール (IV) とを、反応に不活性な溶媒の存在下反応させることにより行なわれる。

反応に使用される2-メルカプトエタノール (IV) は、一般式 (V) で示されるクロルアセトアミド誘導体に対して  $0.5 \sim 1.5$  当量、好ましくは  $0.9 \sim 1.2$  当量の範囲で使用される。

この反応は $-70^{\circ}\text{C}$  から使用する溶媒の沸点まで、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$  から溶媒の沸点までの温度範囲で行なうことができる。

反応に使用する溶媒の例としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、水等の極性溶媒；メタノール、エタノール等のアルコール類；アセトニトリル等のニトリル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類

するため、常法に従い補助剤を添加し、乳剤、水和剤、粉剤等の形で使用するのが好ましい。

本発明農園芸用殺菌剤における補助剤の1つである溶剤としては、例えば水、アルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エーテル類（エチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ類等）、脂肪族炭化水素類（クロシン、灯油、燃料油等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン等）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロルエタン、トリクロルベンゼン、四塩化炭素等）、酸アミド類（ジメチルホルムアミド等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸のグリセリンエステル等）、ニトリル類（アセトニトリル等）などが適当であり、これらの1種または2種以上の混合物が使用される。

また、増量剤としては、カオリン、ベントナイト等の粘土類、タルク、葉ろう石等のタルク

類、珪藻土、ホワイトカーボン等の酸化物等の鉱物性粉末とダイズ粉、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の植物性粉末等が適当であり、これらの1種または2種以上の混合物が使用される。

また、界面活性剤を展着剤、分散剤、乳化剤、浸透剤として使用してもよい。その界面活性剤としては、例えば非イオン系界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等)、カチオン系界面活性剤(アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルピリジニウムクロライド等)、アニオン系界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸塩)、両性系界面活性剤(アルキルジメチルベタイン、ドデシルアミノエチルグリシン等)などが挙げられる。

これらの界面活性剤は、用途に応じて1種または2種以上の混合物として使用される。

および水面施用のいずれも好適に適用できる。茎葉散布の場合は、通常、乳剤または水和剤を10～1000 ppm含む様に水で希釈し、これを10アール当り10～500ℓ施用すればよい。

#### 〔発明の効果〕

本発明化合物はいずれも新規であり優れた殺菌活性を有している。例えば稲の紋枯病

(*Rhizoctonia Solani*)、麦類の各種さび病(*Puccinia recondita*)、雪腐病(*Typhula incarnate*, *T. ishikariensis*)、芝、牧草等の葉腐病(*Rhizoctonia solani*)、各種作物の灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、稲のいもち病(*Pyricularia oryzae*)や各種作物のうどんこ病(*Erysiphe graminis*)や各種作物の菌核病(*Sclerotinia sclerotiorum*)などに対して、強力な殺菌効力を有する。中でも灰色かび病に対してはベンズイミダゾール・チオファネート系殺菌剤や環状イミド系殺菌剤に感受性の菌に対しても、耐性を示す菌に対しても極めて高い

本発明農園芸用殺菌剤を施用するにあたり、乳剤の形で使用する場合には、本発明化合物10～50部、溶剤10～80部と界面活性剤3～20部を適当な割合に混合したものを原液とし、使用に際して水で所定濃度に希釈し、これを散布等の方法によって施用する。

また水和剤の形で使用する場合には、本発明化合物5～80部および増量剤10～90部と界面活性剤1～20部を適当な割合に混合し該混合物を乳剤の場合と同様に水等で希釈して使用する。

また粉剤の形で使用する場合には、通常、本発明化合物1～5部をカオリン、ベントナイト、タルク等の増量剤95～99部と均一に混合したものを使用する。

また本発明農園芸用殺菌剤は、本有効成分の殺菌効果を阻害することのない他の活性成分、例えば殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤等と混合して使用することもできる。

本発明農園芸殺菌剤の施用方法は、茎葉散布

活性を有しており、農園芸用殺菌剤として有用である。

また、本発明化合物は、植物に対して浸透性を有するにもかかわらず、植物に対する害作用はほとんど認められず、また人畜あるいは魚類に対する毒性も低いため、植物病害防除にとって極めて有用である。

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例をあげて更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお以下、「部」は「重量部」を示す。また、製造例で合成した本発明化合物はいずれも元素分析、IRスペクトル、NMRスペクトル等によりその構造を確認した。

#### 製造例1

5,6-ジヒドロ-2-メチル-N-(1,1,3-トリメチルインダネン-4-イル)-1,4-オキサチン-3-カルボキサミドの合成

2-アセト-2-クロル-N-(1,1,3-トリ

リメチルインダン-4-イル)-アセタミド 2 g (4.8 mmol) のベンゼン 10 ml 溶液に炭酸水素ナトリウム 0.86 g (10.2 mmol) の水溶液 6 ml、テトラメチルアンモニウムクロライド 10 mg 及び 2-メルカプトエタノール 0.6 g (2.7 mmol) を加え室温にて 3 時間攪拌した。次いで分液し、有機層を水、飽和食塩水にて洗浄した。ベンゼン 20 ml を追加し、p-トルエンスルホン酸 5 mg を加え、エステル管を付けて還流した。分離してくる水はその都度除いた。4 時間後冷却し、水、炭酸水素ナトリウム水、水、飽和食塩水にて順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。濃縮して得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液：n-ヘキサン／酢酸エチル=3/1）にて精製し、油状物質 1.9 g（表-2 記載の化合物 161）を得た。収率は 88% であった。

原料を変えた以外は同様にして表-2 に記載の本発明化合物 162 および 4 を製造した。

#### 製造例 2

インダン-4-イル)-イソオキサゾール-4-カルボキサミドの合成

ヒドロキシルアミン塩酸塩 0.24 g (3.5 mmol) のメタノール 10 ml 溶液にナトリウムメチラート 0.19 g (3.5 mmol) を加え室温にて 20 分間攪拌した。次いで 2,2-ジアセト-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-アセタミド 1 g (3.3 mmol) を加え 4 時間室温にて攪拌した。減圧濃縮して得られた残渣に酢酸エチル 20 ml を加え、水、飽和食塩水にて順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムにて乾燥後濃縮し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液：n-ヘキサン／酢酸エチル=3/1）にて精製し、目的物 0.7 g（表-2 記載の化合物 1610）を得た。収率は 70.5% であった。

原料を変えた以外は同様にして表-2 に記載の本発明化合物 169 を製造した。

#### 製造例 4

4-クロル-N-(1,1,3-トリメチルイン

5,6-ジヒドロ-2-メチル-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-1,4-オキサチン-3-カルボキサミド 4,4-ジオキシドの合成

製造例 1 の如くして合成した 5,6-ジヒドロ-2-メチル-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-1,4-オキサチン 0.75 g (2.4 mmol) の酢酸 10 ml 溶液に、65℃にて 31% 過酸化水素水 0.6 ml (5.5 mmol) を滴下した。70~75℃にて 4 時間攪拌した。冷却後、酢酸エチル 30 ml を加え、水、飽和炭酸水素ナトリウム水、亜硫酸水素ナトリウム水、水、飽和食塩水にて順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムにて乾燥後、減圧濃縮して得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液：n-ヘキサン／酢酸エチル=2/1）にて精製し、白色結晶 0.5 g（表-2 記載の化合物 163）を得た。収率は 61% であった。

#### 製造例 3

3,5-ジメチル-N-(1,1,3-トリメチル

インダン-4-イル)-ピリミジン-5-カルボキサミドの合成

4-ヒドロキシーピリミジン-5-カルボン酸 0.70 g (5.0 mmol) にオキシ塩化リン 4 ml 及びピリジン 1 滴を加え、3 時間加熱還流した。過剰のオキシ塩化リンを留去し、粗製 4-クロル-ピリミジン-5-カルボン酸クロリドを得た。

4-アミノ-1,1,3-トリメチルインダン 0.6 g (3.4 mmol)、トリエチルアミン 2 ml の酢酸エチル 15 ml 溶液に氷冷下上記で得られた酸クロライドを加えさらに室温にて 2 時間攪拌した。反応溶液を水、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウム乾燥後濃縮した。

得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：n-ヘキサン／酢酸エチル=2/1）精製後、n-ヘキサン-酢酸エチルの系にて再結晶を行ない目的物の結晶 0.20 g（表-2 記載の化合物 167）を得た。収率は

12.7%であった。

#### 製造例5

4-メチル-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-オキサゾール-5-カルボキサミドの合成

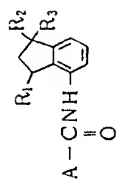
4-メチル-オキサゾール-5-カルボン酸0.26g (2.0 mmol) に塩化チオニル 2 ~~ml~~ <sup>ml</sup> 及びピリジン1滴を加え、1.5時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルを留去し粗製4-メチル-オキサゾール-5-カルボン酸クロリドを得た。

4-アミノ-1,1,3-トリメチルインダン0.36g (2.1 mmol)、トリエチルアミン1 ~~ml~~ <sup>ml</sup> の酢酸エチル10 ~~ml~~ <sup>ml</sup> 溶液に氷冷下、上記で得られた酸クロリドを加え、さらに室温にて2時間攪拌した。反応溶液を水、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウム乾燥後濃縮した。

得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：n-ヘキサン/酢酸エチル=2/1）精製後n-ヘキサン-酢酸エチルの系にて再結晶を行ない、目的物の結晶0.4g（収率70%）を得た。（表-2記載の化合物168）


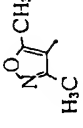
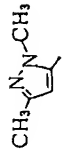
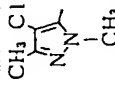
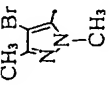
原料を変えた以外は同様にして表-2に記載の本発明化合物165、6、11、12、13、14、15、16、17および18を製造した。

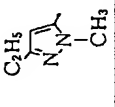
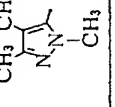
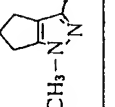
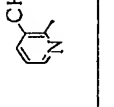
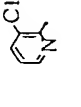
表-2



化合物16	A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性
1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<sup>24</sup> n <sub>D</sub> 1.589
2		H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<sup>25</sup> n <sub>D</sub> 1.492
3		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 145-147°C

4		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 117-118°C
5		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 103-106°C
6		H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 92-96°C
7		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 137-138°C
8		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 92.5-94.5°C

9		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 63-65°C
10		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 5-6°C
11		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 54-55°C
12		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 10-11°C
13		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 10-102°C

14		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 107.5-108°C
15		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 82-82.5°C
16		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 49-50°C
17		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<sup>24</sup> n <sub>D</sub> / 1.5805
18		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. / 2.5-93.5°C

## 製剤例 1

化合物 16 / を 20 部、珪藻土 75 部、アルキルベンゼンスルホン酸を主成分とする界面活性剤 5 部を均一に粉碎混合して水和剤を得た。

## 製剤例 2

化合物 16 / 0 を 40 部、ホワイトカーボン 10 部、珪藻土 47 部、“ソルボール” 5039 (東邦化学工業株式会社商標、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルスルホネートを主成分とする界面活性剤) 3 部を均一に粉碎混合して水和剤を得た。

## 製剤例 3

化合物 16 / 5 を 30 部、“ソルボール” 3005X (東邦化学工業株式会社商標、非イオン系界面活性剤と陰イオン界面活性剤との混合物) 15 部、キシレン 25 部、ジメチルホルムアミド 30 部を混合溶解して乳剤を得た。

## 製剤例 4

化合物 16 / を 2 部と N,N-カオリンクレー (土屋カオリン社製) 98 部とを混合粉碎して

粉剤を得た。

次に、試験例をあげることにより、本発明化合物の農園芸用殺菌剤としての有用性を明らかにする。

なお、本発明化合物は表 2 の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は表 3 の化合物記号で示す。



表 - 3

化合物記号	化学構造式	備考
A		カルボキシン 市販殺菌剤
B		DE 2/32392号 明細書記載化合物
C		特開昭 58-140054号 公報記載化合物
D		特開昭 58-126856号 公報記載化合物
E		アロシミドロン 市販殺菌剤

$$\text{発病度} = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 3 \times n_3 + 5 \times n_5}{n}$$

防除価は次の式より算出した。

$$\text{防除価(\%)} = \frac{(\text{無処理区の発病度}) - (\text{処理区の発病度})}{(\text{無処理区の発病度})} \times 100$$

結果を表 - 4 に示す。

表 - 4

供試化合物 No.	有効成分濃度 (ppm)	防除価 (%)
1	500	100
5	500	100
6	500	100
8	500	99
17	500	98
18	500	100
A	500	0
B	500	0
C	500	0
D	500	0

#### 試験例 1 薬剤感受性のキュウリ灰色かび病防除効果試験

径 6 cm のポットに育苗した子葉期のキュウリ (品種: 四葉) に製剤例 1 と同様にして調製した水和剤を水で所定濃度に希釈して 1 ポット当り 10 ml の割合で茎葉散布した。薬液風乾後、薬剤感受性の灰色かび病菌 (ボトリティス・シネリア *Botrytis cinerea*) を噴霧接種し、接種後 4 日間、23℃ の温室に保った後発病状態を調査した。調査方法は下記の方法によった。すなわち発病度は調査葉の発病面積歩合を求めて、その程度に応じて 0、1、3、5 の指数に分類し各発病指数に対応する葉数  $n_0$ 、 $n_1$ 、 $n_3$ 、 $n_5$  を調査し、次式に算出した。(  $n$  は調査全葉数 )

発病指数	発病面積歩合
0	無発病
1	葉面積の 1/4 程度まで発病
3	" 1/4 ~ 1/2 "
5	" 1/2 以上発病

#### 試験例 2 薬剤耐性のキュウリ灰色かび病防除効果試験

径 6 cm のポットに育苗した子葉期のキュウリ (品種: 四葉) に製剤例 1 と同様にして調製した水和剤を水で所定濃度に希釈して 1 ポット当り 10 ml の割合で茎葉散布した。薬液風乾後、薬剤耐性の灰色かび病菌 (ボトリティス・シネリア *Botrytis cinerea*) を噴霧接種し、接種後 4 日間、23℃ の温室に保った後発病状態を調査した。調査方法は下記の方法によった。すなわち発病度は調査葉の発病面積歩合を求めて、その程度に応じて 0、1、3、5 の指数に分類し各発病指数に対応する葉数  $n_0$ 、 $n_1$ 、 $n_3$ 、 $n_5$  を調査し、次式より算出した。(  $n$  は調査全葉数 )

発病指数	発病面積歩合
0	無発病
1	葉面積の 1/4 程度まで発病
3	" 1/4 ~ 1/2 "
5	" 1/2 以上発病



$$\text{発病度} = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 3 \times n_3 + 5 \times n_5}{n}$$

防除価は次の式より算出した。

$$\text{防除価(\%)} = \frac{(\text{無処理区の発病度}) - (\text{処理区の発病度})}{(\text{無処理区の発病度})} \times 100$$

結果を表-5に示す。

表 - 5

供試化合物No	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
1	500	100
5	500	100
6	500	100
8	500	100
17	500	99
18	500	100
A	500	0
B	500	0
C	500	0
E	500	0

表 - 6

供試化合物No	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
6	500	100
7	500	98
10	500	100
11	500	100
12	500	100
13	500	100
15	500	100
16	500	95
17	500	100
18	500	100

### 試験例3 コムギ赤さび病防除効果試験

径6cmのポットに育苗した1〜2葉期のコムギ(品種:農林61号)に、試験例1と同様にして調製した水和剤を水で所定濃度に希釈して、1ポット当り10mlの割合で茎葉散布した。

薬液風乾後、コムギ赤さび病菌(ブシニア・レコンディタ *Puccinia recondita*)に罹病したコムギを摩砕して得た孢子懸濁液を噴霧接種し、22℃の湿室に15時間保った後、温室内水槽中に7日間放置した。

評価は、各葉の病斑面積比率を査定し下記の式により防除価を算出した。

$$\text{防除価(\%)} = \frac{(\text{無処理区の平均病斑面積比率}) - (\text{処理区の平均病斑面積比率})}{(\text{無処理区の平均病斑面積比率})} \times 100$$

結果は表-6に示す。

### 〔発明の効果〕

本発明の化合物は優れた殺菌活性を有しており、その価値は高い。

出願人 三菱化成株式会社

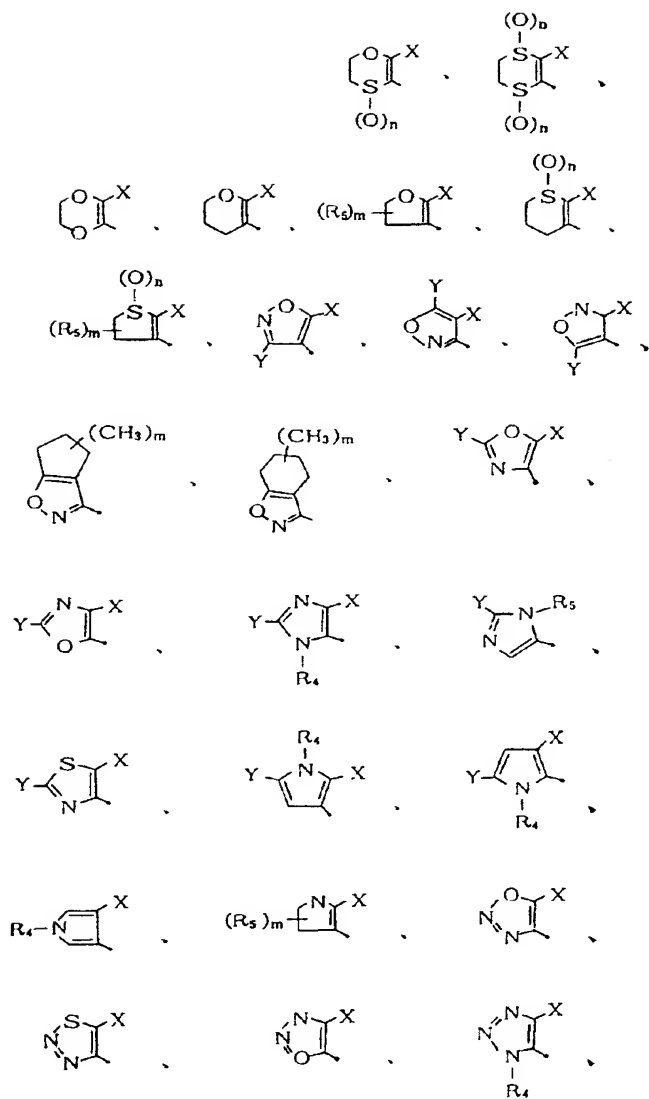
代理人 長谷川 一

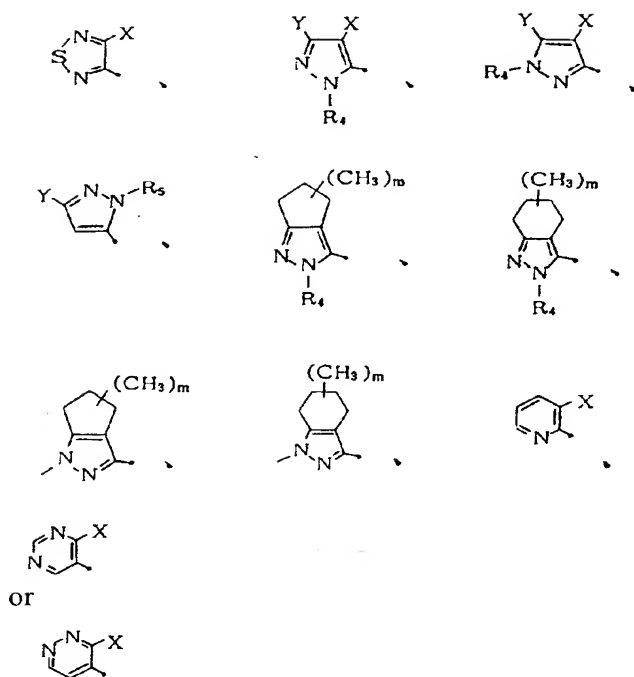
ほか1名

## 第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>		識別記号	序内整理番号
A 01 N	43/32		8930-4H
	43/40	1 0 1 D	8930-4H
	43/54	A	8930-4H
	43/56	C	8930-4H
		G	8930-4H
	43/76		8930-4H
	43/80	1 0 1	8930-4H
C 07 D	207/22		6742-4C
	207/34		6742-4C
	231/14		6529-4C
	231/16		6529-4C
	231/56		6529-4C
	233/90	A	7624-4C
	237/24		6529-4C
	239/28		6529-4C
	239/30		6529-4C
	249/04		7624-4C
	261/04		7624-4C
	261/18		7624-4C
	261/20		7624-4C
	263/34		7624-4C
	271/04		7624-4C
	277/30		7431-4C
	285/06		7431-4C
	307/28		7822-4C
	309/20		7375-4C
	309/28		7375-4C
	319/12		7822-4C
	327/06		7822-4C
	333/26		7822-4C
	335/02		7822-4C
	339/08		7822-4C
⑦②発 明 者 佐 々 木 直 子		神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地	三菱化成株式会社
		総合研究所内	
⑦②発 明 者 中 島 哲 男		神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地	三菱化成株式会社
		総合研究所内	







expressed (ing) (the inside of the above-mentioned group and X -- a halogen atom -- it methyl-group(ing) and) [ however, ]

(2) The germicide for agriculture and horticulture which contains N- indanyl carboxylic amide expressed with the general formula (-) of claim 1 publication as an active ingredient.

Detailed explanation of 3 invention

[Field of the Invention]

This invention relates to the germicide for agriculture and horticulture which makes an active ingredient N- indanyl carboxylic amide derivative and this.

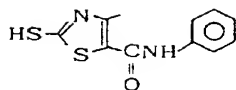
[Conventional technology and conventional Object of the Invention]

It is known that a certain kind of carboxylic amide derivative has living thing activities, such as a bactericidal effect, conventionally.

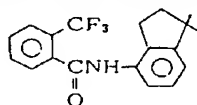
For example



(CARBOXIN; commercial germicide)



(The German patent No. 2132392 specification publication)



(Provisional-Publication-No. 58-No. 140054 official report publication)

It is checked that the compound of etc has sterilization activity.

However, no these compounds can say the effect with thing sufficient not necessarily always as a germicide for agriculture and horticulture so that clearly from the below-mentioned example of an examination.

benomyl [methyl / - (butylcarbamoyl) benzimidazole -2- yl carbamate] and thiophanate-methyl (benzimidazole thio-phanate system germicides, such as 1 and 2- bis (3- methoxy carbonyl-2- thioureido) benzene])

However, the situation which the disease germ (a drug resistance bacterium is called hereafter.) which shows resistance to these germicides comes to spread, and cannot be used as a matter of fact has started.

Although cyclic imide germicides, such as procymidone (N-(3, 5- dichlorophenyl) -1, 2- dimethyl cyclo propane-1, 2- dicarboxydiimide), will be widely used instead of this since they showed activity to gray mold disease of this medicine tolerance, the disease germ in which tolerance is shown spreads also in cyclic imide system germicide which starts in recent years, and the situation which cannot be used has also often come to happen as a matter of fact.

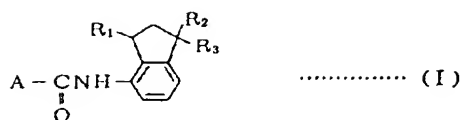
It is reported that N- phenylcarbamate system compound of a statement shows high activity to the Provisional-Publication-No. 58-No. 126856 official report etc. to this resistant bacteria.

However, N- phenylcarbamate system compound may be unable to be used if independent in if an effect is not shown in medicine sensitive bacteria at all.

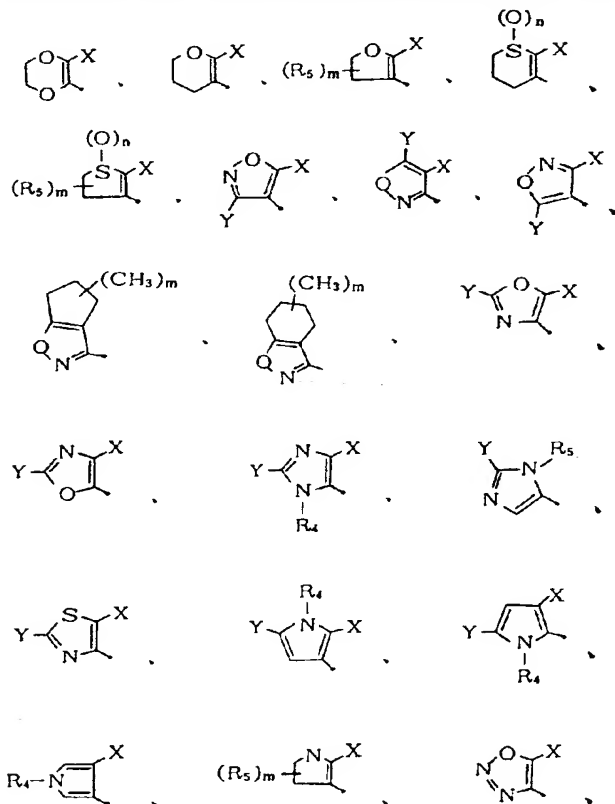
[The means for solving a subject]

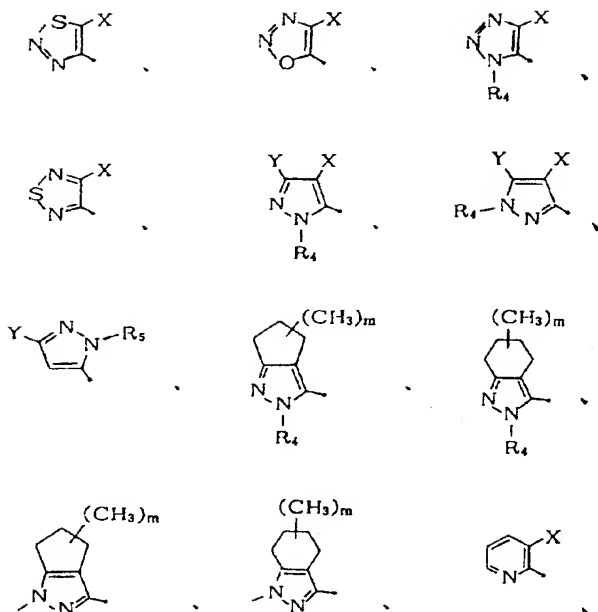
As a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned problem, these inventors find out the compound which has a bactericidal effect strong against medicine sensitive bacteria and a drug resistance bacterium, and came to complete this invention.

That is, the summary of this invention consists in the germicide for agriculture and horticulture which contains N- indanyl carboxylic amide derivative and this which are expressed with the following general formula (I) as an active ingredient.



The inside of the [above-mentioned type and A are group.





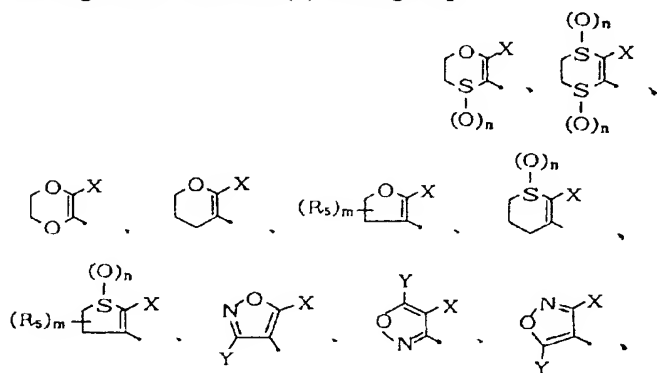
or



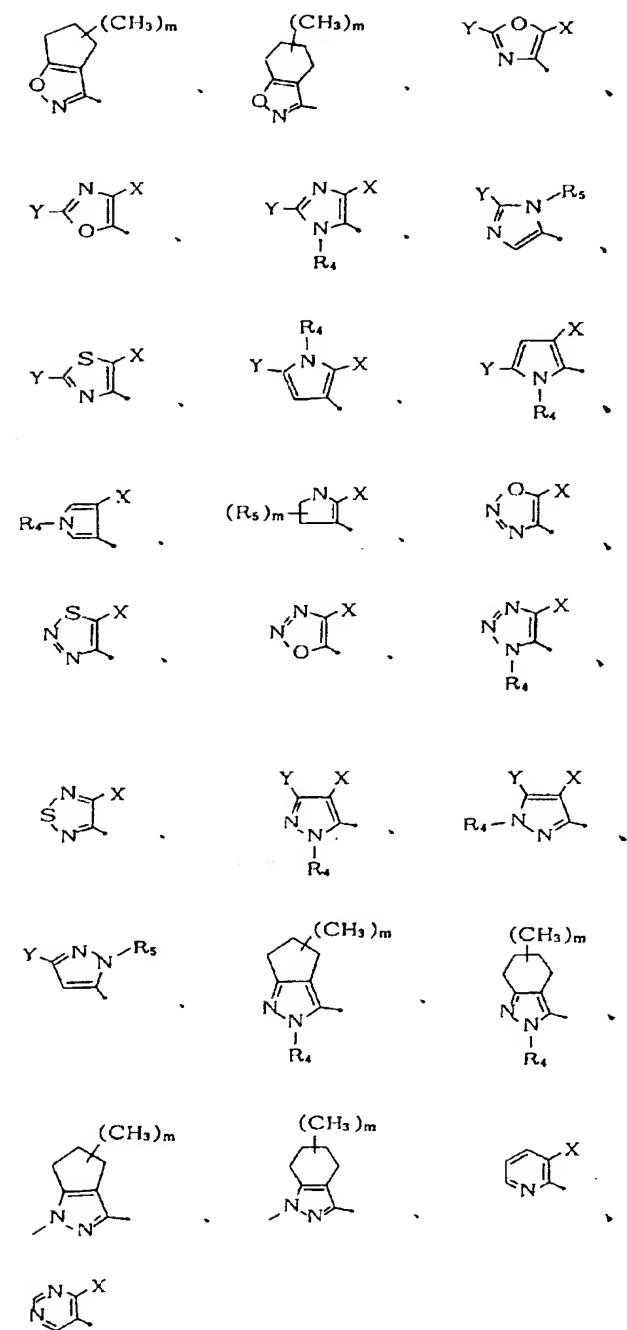
expressed and X among [ , however the above-mentioned group A halogen atom, methyl group

Hereafter, this invention is explained in detail.

In the general formula (1), A is group



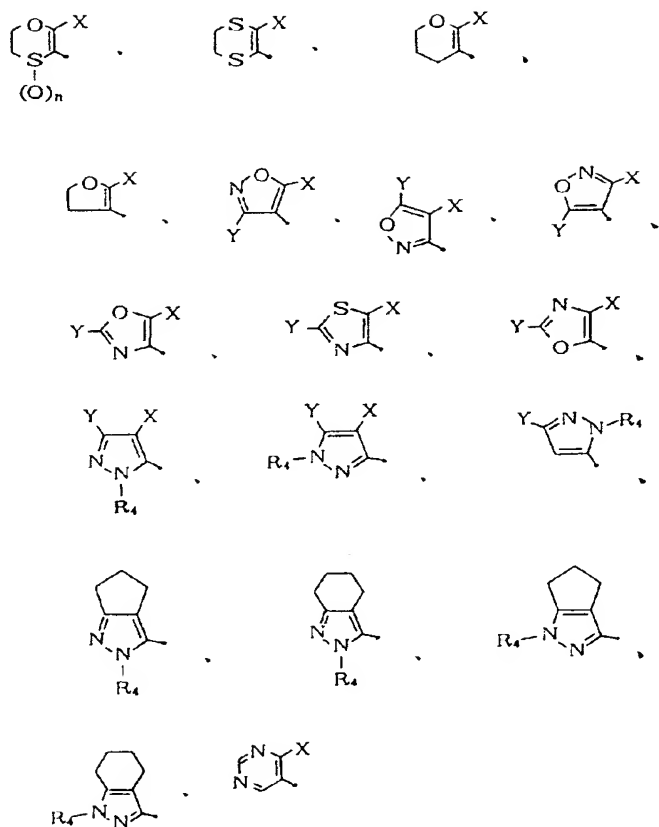




or



come out and it is -- desirable



or



It comes out.

In the above-mentioned group A, X is halogen atom; methyl group; trifluoromethyl group; such as a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom, or Nitroglycerine group, and is a chlorine atom or methyl group preferably.

Y -- hydrogen atom; -- it is low-grade alkyl group, such as halogen atom [, such as a chlorine atom or a bromine atom, ]; or methyl group, ether group, or the n- pro pill group, and they are low-grade alkyl stalks, such as chlorine atom; or methyl group, Ethyl group, or the n- pro pill group, preferably.

R4 -- hydrogen atom; -- low-grade alkyl group, such as low-grade haloalkyl group; such as trifluoromethyl group or difluoromethyl group, or methyl group, Ethyl group, or an n- pro pill grave, -- it is -- desirable -- low-grade alkyl group, such as difluoromethyl group; hydrogen atom: or methyl group, Ethyl group, or the n- pro pill group, -- it is methyl group still more preferably.

R3 is low-grade haloalkyl group, such as low-grade alkyl group, such as methyl group or Ethyl group; trifluoromethyl group, or difluoromethyl group.

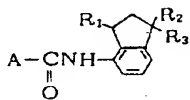
n is 0, 1, or 2, and m is the integer of 0-4 and is 0 or 1 preferably.

Although R1, R2, and R3 are low-grade alkyl group, such as hydrogen atom; or methyl group, and ether group, independently, respectively, R1, R2, and R3 are not hydrogen atoms simultaneously.





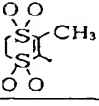


R1, R2, and R3 are methyl group preferably.








Although what is shown in table -1 will be mentioned if this invention compound shown by the general formula (-) is illustrated concretely, these invention compounds are not these things limited to seeing.

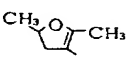
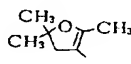


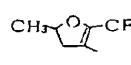


Table - 1




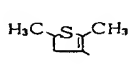









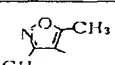
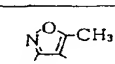
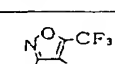
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>






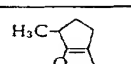

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>








A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

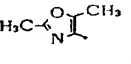
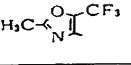
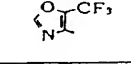
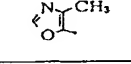
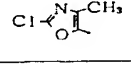
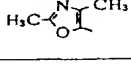
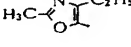
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H








A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>








A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	H
	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>



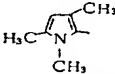


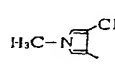
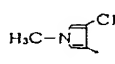
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>


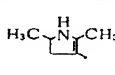





A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>








A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>





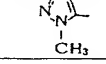


A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	H	H

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

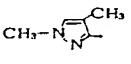
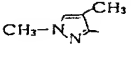
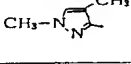
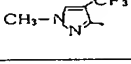
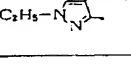
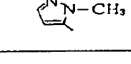
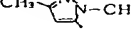
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H


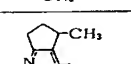
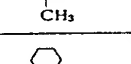
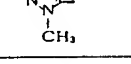
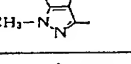
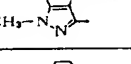
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

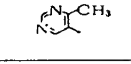
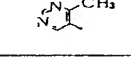
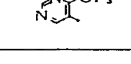
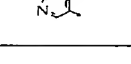
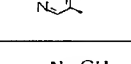
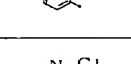

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H

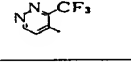
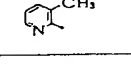
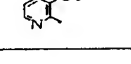
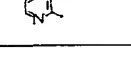
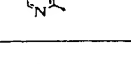
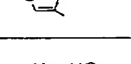
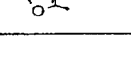
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	H	H
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

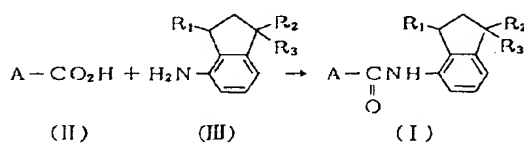
A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	H
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H	H

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Each of these invention compounds is new molecular entities, for example, is manufactured according to the following equation.



(A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub> are synonymous with the above-mentioned general formula (I) among the above-mentioned equation.)

It is carried out by making the carboxylic acid shown by the above-mentioned reaction and is general formula (-) or the reactant derivative of those, and the amino in out derivative shown by the general formula (-) react under existence of a solvent inactive for a reaction, or nonexistence.

The carboxylic acid shown by the general formula (-) used for a reaction or 0.5-1.5Eq of reactant derivative of those are preferably used in 0.9-1.1Eq to the amino in out derivative shown by the general formula (-).

To boiling point of the solvent used from -70DEGC, this reaction can be preferably performed in the humidity range from -70DEGC to boiling point of a solvent.

As an example of expressed carboxylic acid or the reactant derivative of those, acid halogenation things, such as corresponding carboxylic acid, an acid anhydride, and an acid chloride, or carboxylate ester can be mentioned by the general formula (-).

As an example of the solvent used for a reaction, it is aromatic series halogenated hydrocarbon; diethyl ether, such as halogenated hydrocarbon; chlorobenzene, such as aromatic hydrocarbon; carbon tetrachlorides, such as benzene and toluene, and chloroform,

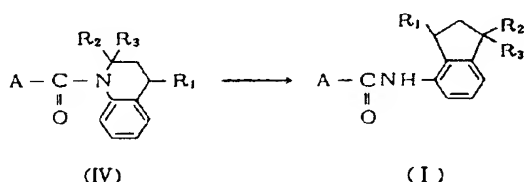
tetra hydrofuran,  
Ether, such as dioxane,: Ester, such as ethyl acetate  
dimethyl sulfoxide,  
dimethylformamide,  
Polar solvents, such as water, etc. are mentioned.

In order to advance this reaction smoothly, according to expressed carboxylic acid or the kind of the reactant derivative, suitable reaction assistant agent can be used by the general formula (-).

As an example of reaction assistant agent, in using carboxylic as (-) A dried type agent like ethoxy acetylene, dicyclohexylcarbodiimide, and 5 oxidation phosphoric The tertiary amine like [ when using an acid anhydride ] N- methylmorpholine or triethylamine; pyridine, aromatic salt group like picoline, N, and N- diethyl aniline The tertiary amine like [ when using an acid halogenation thing ] triethylamine; pyridine, aromatic salt group like picoline; alkaline metal alcoholate, such as alkaline metal hydrogenation thing [ , such as sodium hydroxide and alkaline metal hydroxide; hydrogenation sodium like water oxidation potassium, ], or sodium ethylate Moreover, when using carboxylate ester, alkaline metal alcoholate, such as sodium ethylate, can be used.

By the general formula (-), these reaction assistant agent are shown, and the amino in out derivative-ized pair of them can be carried out, and they can usually be used 0.9-1.1Eq preferably 0.001-2.0Eq.

The compound of this invention can also be manufactured using the following dislocation reaction depending on the case.

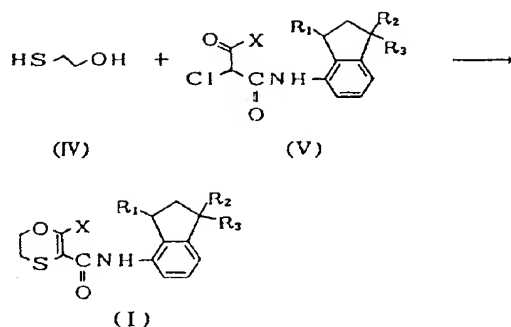


(A, R1, R2, and R3 are synonymous with the above-mentioned general formula (I) among the above-mentioned equation.)

the acyl tetra hydro quinoline derivative in which the above-mentioned reaction is shown by the general formula (-) -- the bottom of existence of an acid catalyst, and -40DEGC- -- it is carried out by carrying out dislocation by 0DEGC-150DEGC preferably 200 DEGC.

As an example of an acid catalyst, sulfuric acid, phosphoric acid, polyphosphoric acid, the Lewis acid, etc. are mentioned, and the quantity can be used from 0.001Eq to an overlarge to an acyl tetra hydro quinoline derivative.

Depending on the case, the compound of this invention can also be manufactured according to the following equation.



(X, R1, R2, and R3 show this above-mentioned the same among the above-mentioned equation.)

The above-mentioned reaction looks like [ the chloroacetoamide derivative shown by the general formula (V) ] 2- mercapt ethanol (-) as if it is made to react under existence of a solvent inactive for a reaction, and is performed more.

0.5-1.5Eq (-) of 2- mercapt ethanol used for a reaction is preferably used in 0.9-1.2Eq to the chloroacetoamide derivative shown by the general formula (V).

To boiling point of the solvent used from -70DEGC, this reaction can be preferably performed in the temperature range from -20DEGC to boiling point of a solvent.

As an example of the solvent used for a reaction, aromatic hydrocarbon; diethyl ether, such as benzene and toluene,

In order to advance this reaction smoothly, a suitable reaction auxiliary agent can be used.

Mineral salt group of aromaticsalt group; sodium hydroxide like tertiary amine; pyridine like triethylamine and N- methylmorpholine, and picoline as an example of reaction assistant agent, sodium carbonate, sodium bicarbonate, potassium carbonate, etc.; alkaline metal alcoholate, such as sodium ethylate, can be used.

0.01-3.0Eq of 0.9-1.1Eq of these reaction assistant agent can usually be preferably used to the chloroacetoamide derivative shown by the general formula (-).

It has the sterilization activity which each of these invention compounds obtained in this way is new, and was excellent.

It has the prevention-of-the-breeding-and-extermination power which was especially excellent to disease fungus of various horizontal things, and is useful as a germicide for agriculture and horticulture .

In using this invention compound as a plantation art germicide, this compound may be used as it is, but in order to validate distribution in the scene for use of an active ingredient, it is desirable to add an auxiliary agent according to a usual state method, and to use it in forms, such as an emulsion, wettable powder, and a powder agent.

As a solvent which is one of the auxiliary agents in the germicide for these invention plantation arts, it is water, for example, Alcohol (methyl alcohol) Ethyl alcohol, ethylene glycole etc., Ketone (acetone) Methyl ethyl ketone, ], such as cyclo hexanone, Ether (ethyl ether) dioxane, cellosolve aliphatic hydrocarbon (kerosene) Kerosene, Fuel oil etc., Aromatic hydrocarbon (benzene) Toluene, Xylene, solvent naphtha, methylnaphthalane etc., Halogenated hydrocarbon (dichloroethane) Tori chlorobenzene, Carbon tetrachloride etc., Acid amide (dimethylform amide etc.) Ester (ethyl acetate) Acetic acid butyl, Glycerin ester of fatty acid etc., Nitril acid (acetonitril etc.) etc. are suitable and one sort or two sorts or more of these mixtures are used.

Moreover, as an extender, mineral powder, such as oxides, such as talc, such as clay, such as kaolin and a vent night, talc, and a leaf wax stone, diatomite, and white carbon, plant powder, such as soybean powder and carboxymethyl cellulose (CMC), etc. are suitable, and one sort or two sorts or more of these mixtures are used.

Moreover, you may use a surface-active agent as a spreading agent, a distributed agent, an emulsifier, and an osmosis agent.

As the surface-active agent, non-ion system surface-active agents (polyoxyethylene alkylaryl ether, polyoxyethylene sorbitan monolaulate, etc.), cationic system surface-active agents (alkyldimethylbenzyl ammonium chloride, alkylpyridiniumchloride, etc.), an anionic system surface-active agent (alkyl benzenesulfonic acid salt, lignin-sulfonic-acid salt, higher alcohol sulfate), both-sexes system surface-active agents (alkyldimethylbetaine, dodecylaminoethylene glycine, etc.), etc. are mentioned, for example.

These surface-active agents are used as one sort or two sorts or more of mixtures according to a use.

the germicide for these invention plantation arts -- the object for use -- in carrying out, the thing which is adequate dose about this 10-invention compound 50 part, 10-solvent 80 part, and 2-surface-active agent 20 part and which boiled comparatively and was mixed is used as an undiluted solution, on the occasion of use, it dilutes to predetermined concentration with water, and the object for use of this is carried out to in the case used in the form of an emulsion by methods, such as spraying.

moreover -- the case where it is used in the form of a water soluble agent -- this 5-invention compound 80 part and 10-bulking filler 90 part, and 1-surface-active agent 20 part -- a suitable rate -- mixing -- this mixture -- a snout is used, diluting it with water etc. like the case of an emulsion

Moreover, in using it in the form of a powder agent, it usually uses what mixed 1-5 copies of these invention compounds with 95-99 copies of extenders, such as kaolin, a vent night, and talc, to even.

Moreover, the germicide for these invention plantation arts can also be used, mixing with other activity ingredients which do not check the bactericidal effect of this active ingredient, for example, a germicide, an insecticide, a miticide agent, etc.

The method for use of this invention plantation art germicide can apply all for stem and leaves spraying and water dropuse suitably.

In stem and leaves spraying, it usually dilutes with water so that an emulsion or 10-10000 ppm of water soluble agents may be included, and it should just carry out the object for 10-500l. use per 10a. of this.

[The effect of invention]

It has the sterilization activity which each of these invention compounds is new, and was excellent. large patch, such as grass (*Rhizoctoniasolani*), Southern blight (*Corticiumrolisii*), Leaf rust disease (*Uromycestriifolii*), snow mould (*Typhulaincarnata*, *T.ishikariensis*) etc is mentioned.

For example, sheath blight disease of a rice (*RhizoctoniaSolani*),  
The various rust diseases of front ones (*Pucciniarecondita*),  
snow mould (*TyphulaIncarnate*, *T.ishikariensis*),  
Grass,  
Southern blight , such as grass (*Rhizoctoniasolani*),  
The gray mold disease of various crops (*Botrytis cinerea*),

It has a powerful sterilization effect to the rice blast (*Pyriculariaoryzae*) of a rice, mildew (*Erysiphegraminis*) of various crops, the sclerotial disease (*Sclerotiniasclerotiorum*) of various crops, etc.

It has very high activity also to the bacillus which shows tolerance especially to a benzimidazole thio-phanate system germicide and an cyclic imide system germicide also to the bacillus of susceptibility to a gray mold disease, and is useful as a germicide for agriculture and horticulture .

Moreover, although this invention compound has perviousness to a plant, they are not accepted, and since the toxicity over men and beasts or fishes of most objects for cultivation of land to a plant is also low, they are very useful for plant disease prevention of the breeding and extermination.

[Case of the operation]

Next, although a case of the operation is given and this invention is explained still more concretely, the following is not case-of-the-operation-cost-limited unless this invention exceeds the summary.

In addition, a "part" shows a "weight part" hereafter.

Moreover, each of these invention compounds compounded in the example of manufacture checked the structure by ultimate analysis, IR spectrum, the NMR spectrum, etc.

The example 1 of manufacture  
compound of 5 6-dihydro -2-methyl-N- -1, (1, 1, 3- trimethyl in out -4- yl) 4- oxatine-3-  
carboxamide

2- aceto -2- chloro -N(1, 1, 3- trimethyl in out -4- yl) - acetamide 2g (6, 8mmol) benzene 10ml  
solution of 4- oxatine-3- carboxamide , 6ml of solution of 0.86g of sodium bicarbonate  
(10.2mmol), tetra methyl ammonium chloride 10mg and 2- mercapt ethanol 0.6g (7.7mmol) were  
added, and it agitated at room temperature for 3 hours.

Subsequently, it separate(ed) and water and a saturation salt solution washed the organic layer.

Benzene 20ml was added and 5mg of p- toluenesulfonic acid was added, and the ester pipe was  
attached and it flowed back.

The water to separate was removed each time.

After it cooled 4 hours after and water, sodium bicarbonate water, water, and a saturation salt  
solution washed one by one, it dried with anhydrous sodium sulfate.

The residual substance condensed and obtained is refined in silica guru chromatography (eluate; n-  
hexane/ ethyl acetate =3/1), and they are 1.9g (compound No1 of the table -2 statement was  
obtained.) of oily substances.

yield was 88%.

This invention compound 2 and No 4 of a publication was similarly manufactured to table -2 except having changed materials.

The example 2 of manufacture

Composition of 5, 6- dihydro -2- methyl -N-(1, 1, 3- trimethyl in out -4- yl) -1, 4- oxatine -3- carboxamide 4, and 4- dioxide

0.6ml (5.5mmol) of oxygenated water was dropped at 5, 6- dihydro -2- methyl -N-(1, 1, 3- trimethyl in out -4- yl) -1, and 4- oxatine 0.75g (2.4mmol) 10ml solution of acetic acid which compounded by carrying out 31% in 65DEGC like the example 1 of manufacture.

It agitated in 70-75DEGC for 4 hours.

30ml of ethyl acetate was added after cooling, and water, saturation sodium bicarbonate water, sulfurous acid hydrogen sodium water, water, and saturation food water washed one by one.

The residual substance obtained by carrying out decompression concentration after dryness with anhydrous sulfuration sodium was refined in silica gel chromatography (eluate n- hexane/ ethyl acetate =2/1), and 0.5g (compound No.3 of table -2 publication) of white crystals was obtained.

yield was 61% of elegance.

The example 3 of manufacture

Composition of 3 and 5- dimethyl -N-(1, 1, 3- trimethyl Indang -4- yl) - isooxazole-4- carboxamide

Sodium Methylate 0.19g (3.5mmol) was added to the methanol 10ml solution of 0.24g (3.5mmol) of hydroxylamine hydrochloride, and it agitated for 20 minutes at room temperature.

Subsequently, 2 and 2- diaceto -N-(1, 1, 3- trimethyl in out -4- yl) - acetamide 1g (3.3mmol) was added, and it agitated at room temperature for 4 hours.

Acetic acid ether 20ml was added to the residual substance obtained by carrying out vacuum concentration, and water and a saturation salt solution washed one by one.

It condensed after dryness with anhydrous sodium sulfate, the obtained residual substance was refined in silica gel chromatography (eluate; n- hexane/ ethyl acetate =3/1), and 0.7g (compound No.10 of table -2 statement) of objects were obtained.

yield was 70.5.



This invention compound No9 of a publication was similarly manufactured to table -2 except having changed materials.

The example 4 of manufacture

Composition of 4- chloro -N-(1, 1, 3- trimethyl in out -4- yl) - pyrimidine-5- carboxamide

Oxy-salts-ized phosphoric 4ml and one drop of pyridine were added to 0.70g (5.0mmol) of 4-hydroxy - pyrimidine-5- carboxylic acid, and heating flowing back was carried out for 3 hours.

Superfluous phosphorous oxychloride was distill away(ed) and crude 4- chloro - pyrimidine-5- carboxylic acid chloride was obtained.

The acid chloride obtained by the above under ice cold was added to 4- amino -1, 1, 3- trimethyl Indang 0.6g (3.4mmol), and triethyl amine 2ml 15ml of ethyl acetate solution, and it agitated at room temperature further for 2 hours.

With water, sodium bicarbonate solution, and saturation foods warm water, reaction solution was washed one by one and condensed after magnesium sulfate dryness.

The re-crystal was performed for the obtained residual substance by the system of after silica gel column chromatography (eluate solvent: n- hexane/ acetic acid ethyl=.2/I) refining and n- hexane-ethyl acetate, and 0.20g (compound No7 of table -2 statement) of crystals of the object were obtained.

yield was 2.7%.

The example 5 of manufacture

Composition of 4- methyl -N-(1, 1, 3- trimethyl in out -4- yl) - oxazole -5- carboxamide

2ml of thionyl chlorides and one drop of pyridine were added to 0.26g (2.0mmol) of 4- methyl - oxazole -5- carboxylic acid, and heating flowing back was carried out for 1.5 hours.

The superfluous thionyl chloride was distill away(ed) and crude 4- methyl - oxazole -55 carboxylic-acid chloride was obtained.

4-amino- -- acid chloride obtained by the above was added to 10ml (0.36g (2.1mmol) and triethylamine 1ml) solution of 1, 1, and 3- trimethyl in out ethyl acetate under ice cold, and it agitated at room temperature further for 2 hours.

With water, sodium bicarbonate solution, and a saturation salt solution, reaction solution was washed one by one and condensed after magnesium sulfate dryness.

The re-crystal was performed for the obtained residual substance by the system of after [ silica gel column chromatography (eluate solvent: n- hexane/ ethyl acetate =2/1) refining ] n- hexane- ethyl acetate, and 0.4g (70% of yield) of crystals of the object were obtained.

(Compound No8 of table -2 statement)

This invention compound 5, 6, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, and No 18 of table -2 publication was similarly manufactured except having changed materials.

化合物名	A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性
1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5179
2		H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4992
3		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 143-147°C

化合物名	A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性
4		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 117-118°C
5		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 103-104°C
6		H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 92-94°C
7		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 137-138°C
8		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 123-124°C

化合物名	A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性
9		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 143-144°C
10		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 113-114°C
11		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 139-143°C
12		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 110-111°C
13		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 101-102°C

化合物名	A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物 性
14		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 101.3-102°C
15		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 112-113°C
16		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 139-140°C
17		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5103
18		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mp. 92.3-93.3°C

The example 1 of a tablet

Pulverization mixture of the surface-active agent 5 part which makes a compound No1 20 parts and diatomite 75 part, and makes alkyl benzenesulfonic acid as a part for the main was carried out uniformly, and the water soluble agent was obtained.

The example 2 of a tablet

compound No10 -- 40 copies, ten copies of white carbon, 47 copies of diatomite, and - SORUPORU -- " -- pulverization mixture of the three copies of 503g (the Toho Chemical Industry side company trademark and poliomyelitis -- oxyethylene alkylaryltel sulphonate -- the boundary quantity active agent made into the main ingredients) was carried out uniformly, and wettable powder was obtained.

The example 3 of a tablet

The mixed dissolution of 30 copies, - SORUPORU -3005X (mixture of Toho Chemical Industry trademark, non-ion system surface-active agent, and anionic surfactant)15 copy, 25 copies of xylene, and 30 copies of dimethylform amide was carried out for compound No15, and the emulsion was obtained.



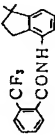
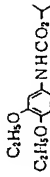
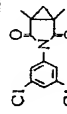
The example 4 of a tablet

Mixed pulverization of two parts and the N and N- kaolin clay (Tsuchiya kaolin company make) 98 part was carried out for the compound No1, and the powder agent was obtained.

Usefulness as a germicide for agriculture and horticulture of this investigation compound is made clearer than giving-next generation and example of examination .

In addition, the compound number of table -2 shows this invention compound, and the compound sign of table -3 shows the compound used for comparison contrast.

表 ー 3

化合物記号	化学構造式	備 考
A		カルボキシン 市販殺菌剤
B		DEJ/J2392号 明細書記載化合物
C		特開昭58-140054号 公報記載化合物
D		特開昭58-128556号 公報記載化合物
E		プロシミドン 市販殺菌剤

The example 1 of an examination

The cucumber gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination effect examination of medicine susceptibility

The water soluble agent which prepared by carrying out at the example 1 of a tablet and the coworker to the cucumber (article: four leaves) of the cotyledon term raised in the pot of 6cm of diameters was diluted to predetermined concentration with water, and stem and leaves spraying was carried out at a 10ml [ per one pot ] rate.

Atomizing inoculation of the gray mold disease(BOTRITISU SHINERIA Botrytiscinerea) of medicine susceptibility was carried out after dry of the medical fluid style, and the after [ inoculation ] four-day question and maintained moist room late-coming condition-of-disease back of 23DEGC was investigated.

The investigation method was based on the following method.

namely, the degree of onset of a disease asked for the onset-of-a-disease area rate of investigation medicine, it was boiled to that extent, responded, was classified according to the index of 0, 1, 3, and 5, investigated n0, n1, n3, and n5 leaves corresponding to each onset-of-a-disease index, and computed them at a following ceremony.

(n is all the investigation numbers of leaves)

発病指数	発病面積歩合
0	無発病
1	葉面積の1/4程度まで発病
3	" 1/4 ~ 1/2 "
5	" 1/2 以上発病

$0Xn0+1Xn3+3xn3+5xn5/n$ = onset-of-a-disease skin

Prevention-of-the-breeding-and-extermination value was computed from the following formula.

(The degree of onset of a disease of a non-processed division) - (the degree of onset of a disease of a processing division)

control value (%) =  $X100$  (the degree of onset of a disease of a non-processed division)

A result is shown in table -5.

Table - 5

供試化合物名	有効成分濃度 (ppm)	防除値 (%)
1	500	100
5	500	100
6	500	100
8	500	99
17	500	98
18	500	100
A	500	0
B	500	0
C	500	0
D	500	0

The example 2 of an examination

The cucumber gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination effect examination of medicine tolerance

The water soluble agent prepared like the example 1 of a tablet to the cucumber (kind: four leaves) of the cotyledon term raised in the pot of 6cm of diameters was diluted to predetermined concentration with water, and stem and leaves spraying was carried out at a 10ml [ per one pot ] rate.

Atomizing inoculation of the gray mold disease(BOTRITISU SHINERIA Botrytis cinerea) of medicine tolerance was carried out after dry of the medical fluid style, and the late-coming illness state maintained at the moist room of 23DEGC was investigated for after [ inoculation ] four days.

The investigation method was based on the following method.

namely, the degree of onset of a disease asked for the onset-of-a-disease area rate of the investigation leaf, it was boiled to that extent, responded, was classified into 0 and the index of 1, 3, and 5, investigated n0 leaf corresponding to each onset-of-a-disease index, n1, n3, and n5, and computed them from the following formula.

(n is all the the investigation numbers of leaves)

発病指数	発病面積歩合
0	無発病
1	葉面積の1/4程度まで発病
3	" 1/4 ~ 1/2 "
5	" 1/2 以上発病

Degree = of onset of a disease  $\frac{0Xn0+1Xn1+3Xn3+5Xn5}{n}$

Prevention-of-the-breeding-and-extermination value was computed from the following formula.

control value (%) = (degree of onset of a disease of non-processed division) - (degree of onset of a disease of processing division)  $\times 100 / (\text{onset-of-a-disease skin of a non-processed division})$

A result is shown table -5.

Table - 5

供試化合物No	有効成分濃度 (ppm)	防除価 (%)
1	500	100
5	500	100
6	500	100
8	500	100
17	500	99
18	500	100
A	500	0
B	500	0
C	500	0
E	500	0

The example of examination 3 wheat rust disease prevention-of-the-breeding-and-extermination effect examination

The water soluble agent prepared like the example 1 of an examination to wheat (kind: agriculture and forestry No. 61) of the 1-2 leaf term raised in the pot of 6cm of diameters was diluted to predetermined concentration with water, and stem and leaves spraying was carried out at a 10ml [ per one pot ] rate.

the greenhouse after carrying out atomizing inoculation of the = soil suspension which grined (ed) and obtained wheat from which it suffered to wheat rust disease(PUSHINIA recon DITA Pucciniarecondita) after dry of the medical fluid style and maintaining at the moist room of 22DEGC for 15 hours -- an inland sea -- it left open(ed) in the tub for seven days.

Evaluation assessed the lesion area ratio of each leaf, and computed control value by the following formula.

A result is shown table -6.

(Average lesion area ratio of a non-processed division) - (average lesion area ratio of processing division) control value (%) = X100 (average lesion area ratio of a non-processed division)

Table - 6

供試化合物名	有効成分濃度 (ppm)	防除値 (%)
1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
6	500	100
7	500	98
10	500	100
11	500	100
12	500	100
13	500	100
15	500	100
16	500	95
17	500	100
18	500	100

[The effect of invention]

The compound of this invention has the outstanding sterilization activity, and the value is high.

Applicant  
Mitsubishi Kasei Corp.